

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-241483

(43)Date of publication of application : 16.09.1997

(51)Int.Cl.

C08L 63/00

C08K 3/00

C08K 3/22

C08K 3/36

H01L 23/29

H01L 23/31

(21)Application number : 08-056531

(71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 13.03.1996

(72)Inventor : SHIMIZU TAKESHI
TOKUNAGA ATSUTO
TANAKA MASAYUKI

(54) EPOXY RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an epoxy resin composition having improved fire retardancy and capable of giving an excellent molded product and a semiconductor having high heat resistance of solder and high reliability by containing an inorganic filler including a metal hydroxide.

SOLUTION: This epoxy resin composition contains (A) an epoxy resin, (B) a hardener and (C) an inorganic filler, and the component C contains ≥ 0.1 wt.% of a metal hydroxide. Preferably, in the component C, the metal hydroxide is magnesium hydroxide in an amount of 0.1–25wt.% based on the component C, the component C is contained in the object composition in an amount of 85–97wt.% based on the composition and the component C contains 75–99.9wt.% of silica, and the component A contains an epoxy compound having a biphenyl skeleton as an essential component.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 16.04.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 04.02.2005

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-241483

(43)公開日 平成9年(1997)9月16日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 63/00	N K T		C 0 8 L 63/00	N K T
C 0 8 K 3/00			C 0 8 K 3/00	
	N K V		3/22	N K V
	N K X		3/36	N K X
H 0 1 L 23/29			H 0 1 L 23/30	R
審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 5 頁) 最終頁に続く				

(21)出願番号 特願平8-56531

(22)出願日 平成8年(1996)3月13日

(71)出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72)発明者 清水 健

愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東
レ株式会社名古屋事業場内

(72)発明者 徳永 淳人

愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東
レ株式会社名古屋事業場内

(72)発明者 田中 正幸

愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東
レ株式会社名古屋事業場内

(54)【発明の名称】 エポキシ樹脂組成物

(57)【要約】

【課題】 難燃性が高く、半田耐熱性、さらに得られた半導体装置において高い信頼性を与えるエポキシ樹脂組成物を提供すること。

【解決手段】 エポキシ樹脂(A)、硬化剤(B)、無機質充填剤(C)を含有する樹脂組成物であって、無機質充填剤(C)が金属水酸化物を0.1重量%以上含有するエポキシ樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】エポキシ樹脂（A）、硬化剤（B）、無機質充填剤（C）を含有する樹脂組成物であって、無機質充填剤（C）が金属水酸化物を0.1重量%以上含有するエポキシ樹脂組成物。

【請求項2】金属水酸化物が水酸化マグネシウムである請求項1記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項3】水酸化マグネシウムの含有量が無機質充填剤（C）の0.1～25重量%である請求項2記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項4】無機質充填剤（C）が樹脂組成物中85～97重量%含有するものである請求項1～3いずれかに記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項5】無機質充填剤（C）がシリカを含有することを特徴とする請求項1～4いずれかに記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項6】シリカの含有量が、無機質充填剤（C）の75～99.9重量%である請求項5記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項7】水酸化マグネシウムの含有量が、無機質充填剤（C）の1～20重量%である請求項2記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項8】エポキシ樹脂がビフェニル骨格を有するエポキシ化合物を必須成分とする1～7いずれかに記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項9】半導体封止用であることを特徴とする請求項1～8いずれかに記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項10】請求項9記載のエポキシ樹脂組成物で、半導体素子を封止してなる半導体装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、難燃性、半田耐熱性および高温信頼性に優れるエポキシ樹脂組成物、詳しくは半導体封止用エポキシ樹脂組成物および半導体装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】半導体装置などの電子回路部分の封止方法としては、経済性、生産性、物性のバランスの点から、エポキシ樹脂、硬化剤、無機質充填剤からなる封止用樹脂を用いた封止方法が中心になっている。近年の半導体装置の薄型・高密度化により、半導体装置に対する半田耐熱性・高温信頼性などの要求は高まっており、それに従って封止用樹脂への要求もより高まっている。

【0003】これら半導体などの電子部品には安全性確保のために、UL規格により難燃性の付与が義務づけられている。このため封止用樹脂にはこれまでに、難燃剤として臭素化エポキシ樹脂などのハロゲン化ポリマ、また難燃助剤として三酸化アンチモンなどのアンチモン化合物が添加されていた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】近年、環境問題に対する意識が高まってきており、半導体封止用樹脂に難燃剤として使用される種々の化合物に対しても問題が指摘されている。

【0005】例えばハロゲン化ポリマ系難燃剤は燃焼時にハロゲン化ガスを発生することが指摘されている。また、高温環境下では、難燃剤中のハロゲンが、経時的に半導体の配線を腐食し、半導体装置の信頼性を低下させる要因と考えられている。

10 【0006】またアンチモン化合物を含有させた場合、封止用樹脂の廃棄物処理の問題などが憂慮されている。

【0007】よってこれらハロゲン化エポキシ樹脂や酸化アンチモンは必要最低限の添加量にすることが望まれている。

20 【0008】上記のハロゲン化エポキシ樹脂や酸化アンチモン以外の難燃剤としては、特開昭62-240314号公報に示されるような水酸化アルミニウムやリン酸エステルなどの水酸化物やリン系難燃剤が存在する。しかし封止用樹脂にこれらの難燃剤を使用した場合、次のような欠点がある。封止用樹脂に多量に配合しなければ効果が得られないため樹脂特性が悪化する。成形時に難燃剤が分解・発泡することにより、得られる成形物の外観が悪化する。これらの種々の問題があるため水酸化物やリン系難燃剤は封止用樹脂にほとんど利用されていない。

【0009】本発明は、難燃性、高温信頼性に優れ、従来の難燃剤を必ずしも必要としないエポキシ樹脂組成物、特に半導体用封止用途のエポキシ樹脂組成物の提供を課題とするものである。

30 【0010】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は、「エポキシ樹脂（A）、硬化剤（B）、無機質充填剤（C）を含有する樹脂組成物であって、無機質充填剤（C）が金属水酸化物、好ましくは水酸化マグネシウムを0.1重量%以上含有するエポキシ樹脂組成物。」および「前記のエポキシ樹脂組成物で封止してなる半導体装置」からなるものである。

【0011】

40 【発明の実施の形態】以下、本発明の構成を詳述する。本発明において「重量」とは「質量」を意味する。

【0012】本発明におけるエポキシ樹脂（A）は分子内にエポキシ基を複数個もつものならば特に限定されず、それらの具体例としては、たとえばビフェニル型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールAやレゾルシンなどから合成される各種ノボラック型エポキシ樹脂、直鎖脂肪族エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、複素環式エポキシ樹脂などがあげられる。エポキシ樹脂（A）において
50 は2種類以上のエポキシ樹脂を併用して含有することが

できる。なかでも、4, 4-ビス(2, 3-エポキシプロポキシ)-ビフェニルおよび、その芳香環の一部または全部が炭化水素基またはハロゲン原子で置換されたビフェニル骨格エポキシ樹脂を必須成分として使用することが好ましく、置換されたビフェニルエポキシ樹脂としては4, 4-ビス(2, 3-エポキシプロポキシ)-3, 3', 5, 5'-тетрамethylбифенилが例示される。ビフェニル骨格エポキシ樹脂の含有量はエポキシ樹脂(A)に対して50重量%以上であることが好ましい。

【0013】本発明において、エポキシ樹脂(A)の配合量は、成形性および接着性の観点から、エポキシ樹脂組成物において、通常0.05~25重量%、さらに好ましくは2~15重量%である。

【0014】本発明における硬化剤(B)は、エポキシ樹脂(A)と反応して硬化させるものであれば特に限定されない。通常はフェノール性水酸基を有する化合物、酸無水物構造を有する化合物、アミン類が使用される。これらのうち、フェノール系硬化剤、すなわちフェノール性水酸基を2個以上分子内に有する化合物の具体例としては、たとえばフェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、フェノールアラールキル樹脂、ビスフェノールAやレゾルシンなどから合成される各種ノボラック樹脂、トリス(ヒドロキシフェニル)メタン、ジヒドロビフェニルなどの多種多価フェノール化合物、ポリビニルフェノールが例示される。

【0015】また酸無水物構造を有する化合物としては無水マレイン酸、無水フタル酸、無水ピロメリット酸などが例示される。またアミン類としてはメタフェニレンジアミン、ジ(アミノフェニル)メタン(通称ジアミノジフェニルメタン)、ジアミノジフェニルスルホンなどの芳香族アミンなどが例示される。半導体封止用としては耐熱性、耐湿性および保存性の点から、フェノール系硬化剤が好ましく用いられ、用途によっては2種類以上の硬化剤を併用してもよい。

【0016】本発明において、硬化剤(B)の配合量は、通常1~20重量%、好ましくは1~10重量%である。さらには、エポキシ樹脂(A)と硬化剤(B)の配合比は、機械的性質、および耐湿信頼性の点から

(A)に対する(B)の化学当量比が0.5~1.5、特に0.8~1.2の範囲にあることが好ましい。

【0017】また本発明においてエポキシ樹脂(A)と硬化剤(B)の硬化反応を促進するために硬化触媒を用いてもよい。硬化触媒は硬化反応を促進するものならば特に限定されず、例えば、2-メチルイミダゾール、2, 4-ジメチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾールなどのイミダゾール化合物、トリエチルアミン、ベンジルジメチルアミン、 α -メチルベンジルジメ

チルアミン、2-(ジメチルアミノメチル)フェノール、2, 4, 6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール、1, 8-ジアザビシクロ(5, 4, 0)ウンデセン-7などの三級アミン化合物、ジルコニウムテトラメトキシド、ジルコニウムテトラプロポキシド、テトラキス(アセチルアセト)ジルコニウム、トリ(アセチルアセト)アルミニウムなどの有機金属化合物およびトリフェニルホスフィン、トリメチルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリ(p-メチルフェニル)ホスフィン、トリ(ノニルフェニル)ホスフィンなどの有機ホスフィン化合物があげられる。なかでも耐湿性の点から、有機ホスフィン化合物が好ましく用いられる。これらの硬化触媒は、用途によっては2種類以上を併用してもよく、その添加量は、エポキシ樹脂(A)100重量部に対して0.1~10重量部の範囲が好ましい。

【0018】本発明における無機質充填剤(C)は金属水酸化物を必須成分として含有することが、難燃性付与および半導体の信頼性向上の目的で重要である。金属のなかでも2価または3価の金属であることが好ましく、アルミニウム、マグネシウムなどが例示され、特にマグネシウムであることが好ましい。無機質充填剤(C)中における水酸化マグネシウムの量は、0.1重量%以上、0.5重量%以上、さらに1重量%以上の順に好ましく、25重量%以下、20重量%以下、さらに10重量%以下の順に好ましい。

【0019】無機充填剤(C)において、水酸化マグネシウムに代表される金属水酸化物以外の無機充填剤として、シリカが好ましく配合される。シリカの配合量としては無機充填剤(C)において、75~99.9重量%、さらに80~99重量%、さらに90~99重量%の配合が好ましい。シリカとしては、非晶性シリカ、結晶性シリカなどがあげられるが、非晶性シリカは線膨張係数を低下させる効果が大きく、低応力化に有効なため好ましく用いられる。非晶性シリカは任意の製造方法で製造することができる。例えば結晶性シリカを溶融する方法、各種原料から合成する方法などがあげられる。

【0020】本発明における金属水酸化物およびシリカなどの無機充填材の形状および粒径は特に限定されないが、平均粒径3 μ m以上40 μ m以下の球状粒子を無機質充填剤中に60重量%以上、さらに好ましくは90重量%以上含有することが流動性の点から好ましい。

【0021】ここでいう平均粒子径は累積重量50%になる粒径(メジアン径)を意味する。本発明において無機質充填剤の(C)の割合は難燃性、成形性および低応力性の点から樹脂組成物全体の80~97重量%、82.5~95重量%、さらに85~95重量%の順に好ましい。

【0022】本発明において、シランカップリング剤、チタネートカップリング剤、アルミネートカップリング

剤を配合できる。無機質充填材をカップリング剤であらかじめ表面処理したり、組成物の配合時に添加することができる。

【0023】本発明のエポキシ樹脂組成物には、カーボンブラック、酸化鉄などの着色剤、ハイドロタルサイトなどのイオン捕捉材、シリコーンゴム、オレフィン系共重合体、変性ニトリルゴム、変性ポリブタジエンゴム、変性シリコーンオイルなどのエラストマー、ポリエチレンなどの熱可塑性樹脂、長鎖脂肪酸、長鎖脂肪酸の金属塩、長鎖脂肪酸のエステル、長鎖脂肪酸のアミド、パラフィンワックスなどの離型剤および有機過酸化化物などの架橋剤を任意に添加することができる。

【0024】本発明の組成物では必須成分ではないがハロゲン化エポキシ樹脂などのハロゲン化合物およびリン化合物などの難燃剤、無機充填剤の一部として酸化アンチモンなどの各種難燃助剤も配合できる。これらハロゲン化合物やアンチモン化合物の配合は、半導体装置としたときの信頼性の観点から、ハロゲン原子およびアンチモン原子それぞれが、樹脂組成物に対して0.2重量%以下、さらには実質的に配合されていないことが好ましい。

【0025】本発明の組成物は、エポキシ樹脂の硬化後の状態で、酸素指数がJIS K7201の方法で42%以上であることが好ましい。

【0026】本発明のエポキシ樹脂組成物は熔融混練することが好ましく、たとえばバンバリーミキサー、ニーダー、ロール、単軸もしくは二軸の押出機およびコニーダーなどの公知の混練方法を用いて熔融混練することに*

*より製造される。

【0027】本発明のエポキシ樹脂組成物は、通常粉末またはタブレット状態で半導体装置の封止に供される。半導体を基板に固定した部材に対して、低圧トランスファ成形機を用いて、エポキシ樹脂組成物を、例えば120～250℃、好ましくは150～200℃の温度で成形し、エポキシ樹脂組成物の硬化物とすることによって、エポキシ樹脂組成物の硬化物によって半導体素子が封止された半導体装置が製造される。また必要に応じて追加熱処理（例えば150～200℃、2～15時間）も行なうことができる。

【0028】ここで半導体装置とは、トランジスタやダイオード、抵抗、コンデンサーなどを半導体素子や基板の上に集積し配線して作った電子回路（集積回路）のことを指し、広くは本発明のエポキシ樹脂組成物により封止した電子部品を指す。

【0029】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明する。なお、実施例中の%は重量%を示す。

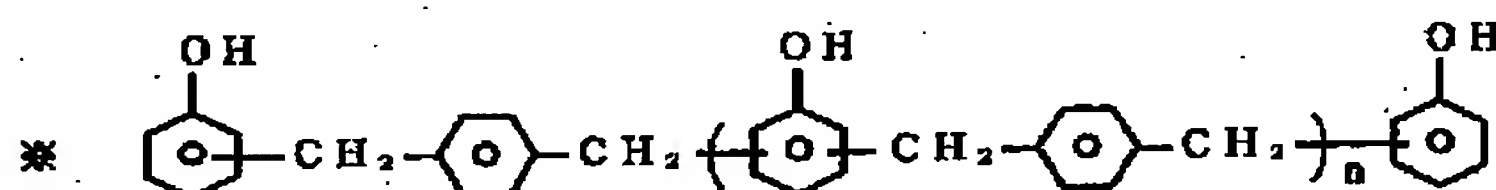
【0030】実施例 比較例

表1に示した成分を、表2に示した組成比でミキサーによりドライブレンドした。これを、ロール表面温度90℃のミキシングロールを用いて5分間加熱混練後、冷却・粉碎して半導体封止用エポキシ樹脂組成物を製造した。

【0031】

【表1】

名 称	内 容	添加量 (wt%)
エポキシ樹脂	I エポキシ当量200のオルソクレゾールノボラック樹脂	*
	II 4,4'-ビス(2,8-エポキシプロポキシ)-B,8',6,6'-テトラメチルビフェニル	*
硬化剤	I 水酸基当量107のフェノールノボラック樹脂	*
	II 下記に示されるフェノール化合物*	*
無機質充填剤	I 平均粒径1μmの水酸化マグネシウム	*
	II 平均粒径15μmの非晶性シリカ	*
離型剤	エポキシ当量400、臭素含有量50重量%のブロム化ビスフェノールA型樹脂	*
難燃剤	三酸化アンチモン	*
硬化促進剤	DBU (1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデセン-7)	0.1
シランカップリング剤	γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン	1.0
着色剤	カーボンブラック	0.2
離型剤	カルバナワックス	0.3



硬化剤IIは化学式において、nが1～3である成分を約90重量%含むものである。

【0032】この樹脂組成物を用いて、低圧トランスファ成形法により成形し、175℃、キュアタイム2分間の条件で成形し、180℃、5時間の条件でポスト

キュアーして下記の物性測定法により各樹脂組成物の物性を評価した。

半田耐熱性：表面にA1蒸着した模擬半導体素子を搭載した、チップサイズ12×12mmの160pin QFP (クアッドフラットパッケージ) を40個成形し、8

5℃/85%RHで所定時間加湿後、最高温度245℃のIRリフロー炉で加熱処理し、外部クラックの発生数を調べた。

吸水率：半田耐熱性試験に用いる160pinQFPを85℃/85%RHで100時間加湿後、樹脂組成物の吸水率を測定した。

高温信頼性：模擬半導体素子を搭載した16pinDIP（デュアルインラインパッケージ）を用い、200℃での高温信頼性を評価し、累積故障率63%になる時間を求め高温特性寿命とした。

難燃性試験：5"×1/2"×1/16"の燃焼試験片を成形・ポストキュアし、UL94規格に従い難燃性*

＊を評価した。

表2に見られるように、本発明のエポキシ樹脂組成物（実施例1～9）は、難燃性、半田耐熱性、高温信頼性、PKG充填性に優れている。特に無機充填剤が85重量%以上である場合、高温信頼性の向上効果が顕著である。

【0033】これに対して水酸化マグネシウムの配合がない場合（比較例1、3）には、高温信頼性および難燃性におとる。

10 【0034】

【表2】

	エポキシ樹脂 添加量 (wt%)		硬化剤 添加量 (wt%)		充填剤添加量 (wt%)			1) 参考値 (wt%) I/C	難燃剤 添加量 (wt%)	難燃 助剤 添加量 (wt%)	難燃性 (UL94)	高温 信頼性 特性寿命 (h)	半田耐熱性 外部クラック 発生数
	I	II	I	II	I	II	合計						
実施例1	0.0	7.4	0.0	6.0	2.25	82.75	85.0	3.0	0.0	0.0	V-0	570	1
実施例2	0.0	5.7	0.0	4.7	0.09	87.91	88.0	0.1	0.0	0.0	V-0	530	0
実施例3	0.0	5.7	0.0	4.7	2.64	85.36	88.0	3.0	0.0	0.0	V-0	600	0
実施例4	2.9	2.9	0.0	4.6	2.64	85.36	88.0	3.0	0.0	0.0	V-0	600	0
実施例5	0.0	6.4	2.0	2.0	2.64	85.36	88.0	3.0	0.0	0.0	V-0	600	0
実施例6	0.0	5.7	0.0	4.7	4.40	83.60	88.0	5.0	0.0	0.0	V-0	600	0
実施例7	0.0	5.7	0.0	4.7	8.80	79.20	88.0	10.0	0.0	0.0	V-0	>600	1
実施例8	0.0	5.7	0.0	4.7	13.20	74.80	88.0	15.0	0.0	0.0	V-0	>600	2
実施例9	0.0	4.1	0.0	3.8	2.73	83.27	91.0	3.0	0.0	0.0	V-0	>600	0
比較例1	0.0	4.6	0.0	3.8	0.00	80.00	80.0	0.0	0.0	0.0	V-2	450	5
比較例2	0.0	7.4	0.0	6.0	2.40	77.60	80.0	3.0	0.0	0.0	V-0	500	8
比較例3	0.0	5.7	0.0	4.7	0.00	88.00	88.0	0.0	0.0	0.0	V-1	480	0
比較例4	0.0	5.1	0.0	4.3	0.00	88.00	88.0	0.0	0.5	0.5	V-0	120	0

1) 参考値：充填剤中の水酸化マグネシウム： の重量%

【0035】

【発明の効果】無機質充填剤において、水酸化マグネシウムを含有させることによって、難燃性が向上し、また※

30※良好な成形性、高い半田耐熱性、特に得られた半導体装置において高い信頼性が与えられる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

H01L 23/31

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所